

## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

29.07.2004

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 23 AUG 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

BEST AVAILABLE COPY

**Aktenzeichen:** 103 34 788.7

**Anmeldetag:** 30. Juli 2003

**Anmelder/Inhaber:** MNEMOSCIENCE GmbH,  
52531 Übach-Palenberg/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Erzeugung von Formgedächtniseffekten auf Haaren in Verbindung mit hydrophoben Wirkstoffen

**IPC:** A 61 K 7/11

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 23. Juli 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

SL

Stremma

**Verfahren zur Erzeugung von Formgedächtniseffekten auf Haaren in  
Verbindung mit hydrophoben Wirkstoffen**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur  
5 Erzielung einer abrufbaren Haarumformung unter Verwendung von  
Kombinationen aus hydrophoben Wirkstoffen und Wirkstoffen, welche  
den Haaren einen Formgedächtniseffekt verleihen, insbesondere von  
Formgedächtnispolymeren oder von zu Formgedächtnispolymeren  
vernetzbaren Makromeren.

10 Bei der Formgebung von Haaren wird im allgemeinen zwischen  
temporärer und dauerhafter, permanenter Haarverformung  
unterschieden. Eine temporäre Haarverformung erfolgt in der Regel  
unter Verwendung von Zusammensetzungen auf Basis von Lösungen oder  
15 Dispersionen haarfestigender Polymere. Derartige Produkte  
verleihen den Haaren durch den Polymerzusatz mehr oder weniger  
Halt, Volumen, Elastizität, Sprungkraft und Glanz. Diese  
Stylingprodukte erleichtern z.B. als Gel die Formgebung und  
Erstellung der Frisur, verbessern als Haarspray den Stand einer  
20 erstellten Frisur und erhöhen als Festigerschaum das Volumen des  
Haares. Nachteilig ist, dass die gewünschten Effekte nur von  
relativ kurzer Dauer sind und durch äußere Einflüsse wie Kämmen,  
Wind, hohe Luftfeuchtigkeit oder Kontakt mit Wasser rasch wieder  
verloren gehen. Eine permanente Haarverformung erfolgt in der  
25 Regel durch eine Dauerwellbehandlung. Hierbei werden  
Disulfidbindungen im Haar reduktiv gespalten, das Haar in die neue  
Form gebracht und durch oxidative Bildung neuer Disulfidbindungen  
fixiert. Nachteilig ist, dass durch die erforderliche chemische  
Behandlung des Haares mit Reduktions- und Oxidationsmitteln eine  
30 Beeinträchtigung der Haarstruktur nicht vermieden werden kann. Ein  
weiterer Nachteil der bisher bekannten Verfahren zur Haarumformung  
ist, dass es nicht möglich ist, eine Umformung in relativ  
einfacher Weise rückgängig zu machen, d.h. von einer Frisurenform  
ohne aufwändige Neuerstellung zu einer anderen zu gelangen.

Aus der JP 04-41416 sind Haarkosmetika bekannt, welche bestimmte lineare Polyurethane mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von 40-90°C enthalten. Das beschriebene Verfahren zur Haarbehandlung

5 entspricht einer Behandlung mit einem typischen Thermoplasten.

Nach Auftragen der Zusammensetzung wird oberhalb von  $T_g$  die Frisurenform erstellt und durch Abkühlen unter  $T_g$  fixiert. Bei erneutem Erwärmen oberhalb  $T_g$  erweicht das Polymer und eine neue Frisur kann erstellt werden. Ein Verfahren für eine abrufbare,

10 reversible Haarumformung wird nicht beschrieben.

Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand darin, Zusammensetzungen mit einer verbesserten Wirksamkeit und Performance im Hinblick auf eine abrufbare Haarverformung mit

15 hohem Wiederherstellungsgrad einer programmierten Frisurenform zur Verfügung zu stellen. Eine verbesserte Wirksamkeit oder Performance kann z.B. eine verbesserte Haftung am Haar, eine verbesserte Dauerhaftigkeit der Wirkung, höhere Wiederherstellungsgrade einer programmierten Frisurenform etc.

20 sein. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem es möglich ist, eine dauerhafte Haarumformung ohne schädigenden Eingriff in die Haarstruktur zu erreichen. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches ermöglicht, temporäre Umformungen

25 mehrfach in einfacher Weise rückgängig zu machen und mit hoher Genauigkeit zu einer zuvor erstellten, programmierten, permanenten Frisurenform zurückzukehren. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches ermöglicht, in einfacher Weise und mit hoher Genauigkeit auf äußere Einflüsse

30 zurückzuführende Deformationen einer Frisur rückgängig zu machen und zu einer zuvor erstellten, programmierten, permanenten Frisurenform zurückzukehren.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- eine Wirkstoffzusammensetzung auf das Haar aufgebracht wird, wobei die Wirkstoffzusammensetzung

5 (A) mindestens einen ersten Wirkstoff oder ersten Wirkstoffkomplex enthält, die ausgewählt sind bzw. gebildet werden aus Stoffen, welche alleine oder in Kombination mit weiteren Stoffen in der Lage sind, nach Aufbringung auf Haaren und nach Durchführung der im folgenden beschriebenen Behandlung den Haaren einen Formgedächtnis-Effekt zu verleihen, und

(B) mindestens einen zweiten Wirkstoff enthält, der ausgewählt ist aus hydrophoben Stoffen;

- vorher, gleichzeitig oder nach dem Aufbringen der Wirkstoffzusammensetzung das Haar in eine bestimmte Form (permanente Gedächtnisform) gebracht wird und  
- anschließend die Gedächtnisform durch Induzierung einer chemischen oder physikalischen Veränderung der aufgebrachten Wirkstoffe fixiert wird;

20 wobei nach einer gewollten oder ungewollten Deformation der Gedächtnisform die ursprüngliche Gedächtnisform durch eine physikalische Stimulation im wesentlichen wiederherstellbar ist.

Hydrophobe Stoffe im Sinne der Erfindung sind Stoffe mit einer Wasserlöslichkeit von  $\leq$  5 Gew.%, vorzugsweise  $\leq$  2 Gew.% bei 20°C. Das Gewichtsverhältnis von (A):(B) kann z.B. von 1:100 bis 1000:1, von 1:50 bis 200:1, von 1:10 bis 5:1, oder von 1:1 bis 2,5:1 betragen.

30 Eine Ausführungsform betrifft ein Verfahren zur Haarbehandlung unter Verwendung einer Wirkstoffzusammensetzung in der mindestens zwei Stoffe enthalten sind, die einzeln keine oder nur schwache Formgedächtniseigenschaften aufweisen und die bei gemeinsamer Anwendung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren Haaren einen

synergistisch gesteigerten Formgedächtnis-Effekt verleihen. Hierbei können die mindestens zwei Stoffe entweder den oben genannten ersten Wirkstoff und den oben genannten, hydrophoben zweiten Wirkstoff umfassen oder die mindestens zwei Stoffen bilden

5 den oben genannten Wirkstoffkomplex.

Eine besondere Ausführungsform betrifft ein Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- der erste Wirkstoff der auf das Haar aufgebrachten
- 10 Zusammensetzung ein vernetzbares Makromer ist, welches nach Vernetzung ein Formgedächtnispolymer bildet, wobei das Makromer
  - a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und
  - b) thermoplastische Bereiche enthält, die nicht chemisch
- 15 vernetzbar sind,
- vorher, gleichzeitig oder anschließend das Haar in eine bestimmte (permanente) Form gebracht wird und
- anschließend die Form durch chemische Vernetzung des Makromers unter Ausbildung des Formgedächtnispolymer fixiert wird,

20 wobei das Formgedächtnispolymer mindestens eine Übergangstemperatur  $T_{trans}$  aufweist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform auf eine einprogrammierte, abrufbare erste Frisurenform. Hierbei wird zunächst eine durch das oben genannte Verfahren programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur oberhalb  $T_{trans}$  erwärmt. Anschließend wird das Haar in die gewünschte zweite (temporäre) Form gebracht und die zweite Form wird durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb

25  $T_{trans}$  fixiert.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Wiederherstellung einer zuvor durch das oben genannte Verfahren einprogrammierten ersten Frisur (permanente Form). Hierfür wird

eine Frisur in einer temporären Form oder eine durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine Temperatur oberhalb  $T_{trans}$  erwärmt.

5 Formgedächtnispolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere, aus denen sich Materialien herstellen lassen mit der Eigenschaft, dass sich ihnen eine beliebige Form (permanente Form) aufprägen lässt, in die sie sich nach einer Deformation oder nach Aufprägen einer zweiten Form (temporäre Form) spontan und ohne äußere

10 Krafteinwirkung durch blosses Erwärmen oder durch einen anderen energetischen Stimulus zurückverwandeln. Deformation und Rückverwandlung (recovery) sind dabei mehrfach möglich. Der Grad der Erreichung der ursprünglichen, permanenten Form ist bei einem ersten Relaxationszyklus, bestehend aus Deformation und Rückver-

15 wandlung, in der Regel etwas geringer als bei nachfolgenden Zyklen, vermutlich wegen der Beseitigung von anfänglich noch vorhanden Fehlstellen, Texturen etc.. Ein besonders hoher Rückverwandlungsgrad wird dann aber bei den nachfolgenden Relaxationszyklen erreicht. Der Grad der Rückverwandlung beträgt

20 beim ersten Relaxationszyklus vorzugsweise mindestens 30%, besonders bevorzugt mindestens 40% und bei den nachfolgenden Relaxationszyklen vorzugsweise mindestens 40%, besonders bevorzugt mindestens 50%. Er kann aber auch 75%, 90% oder mehr betragen. Der Grad der Rückverwandlung kann gemessen werden wie bei üblichen

25 curl retention Messungen durch einfache Längenmessung einer behandelten Haarlocke oder durch bekannte, geeignete Zug-Dehnungs-Experimente. Der Formgedächtnis-Effekt von Haaren ist die Eigenschaft, dass eine bestimmte Frisurenform (permanente Gedächtnisform) nach einer Deformation spontan und ohne äußere

30 Krafteinwirkung durch blosses Erwärmen oder durch einen anderen energetischen Stimulus im wesentlichen wiederhergestellt werden kann, d.h. bei einem ersten Relaxationszyklus vorzugsweise zu mindestens 30%, besonders bevorzugt zu mindestens 40% und bei den

nachfolgenden Relaxationszyklen vorzugsweise zu mindestens 40%, besonders bevorzugt zu mindestens 50% oder 75%.

Zu Formgedächtnispolymeren vernetzbare Makromere bzw. Prepolymere

5 im Sinne der Erfindung sind Polymere oder Oligomere, bei denen das Fixieren einer aufgeprägten permanenten Form dadurch erfolgt, dass einzelne Polymer- oder Oligomerstränge durch chemische Bindungen miteinander verknüpft werden. Die Vernetzung über chemische Bindungen kann über ionische oder kovalente Bindungen erfolgen.

10 Die Vernetzungsreaktion kann eine beliebige chemische Reaktion, z.B. eine Salzbildungsreaktion, eine Kondensationreaktion, eine Additionsreaktion, eine Substitutionsreaktion oder eine radikalisch oder photochemisch induzierte Reaktion sein. Die Vernetzungsreaktion kann mittels geeigneter Katalysatoren oder

15 Initiatoren oder katalysatorfrei erfolgen. Sie kann durch eine geeignete Energiequelle ausgelöst werden, z.B. durch elektromagnetische Strahlung, Ultraschall, Wärme oder mechanische Energie. Eine Kombination zweier oder mehrerer Startverfahren kann gegebenenfalls zur Erhöhung der Effizienz oder der Geschwindigkeit

20 der Vernetzungsreaktion eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß geeignete Formgedächtnispolymeren weisen mindestens eine Übergangstemperatur  $T_{trans}$  auf. Hierbei kann es sich um eine Schmelztemperatur  $T_m$  oder um eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  handeln. Oberhalb von  $T_{trans}$  weist das Polymer ein niedrigeres Elastizitätsmodul auf als unterhalb von  $T_{trans}$ . Das Verhältnis der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von  $T_{trans}$  ist vorzugsweise mindestens 20. Die Übergangstemperatur  $T_{trans}$  ist vorzugsweise größer als Raumtemperatur ( $20^\circ C$ ), insbesondere mindestens  $30^\circ C$ ,

25 besonders bevorzugt mindestens  $40^\circ C$  und ist diejenige Temperatur, bei deren Überschreiten die spontane Rückbildung der permanenten Form aus der deformierten oder aus der temporären Form erfolgt.

Frisur oder Frisurenform im Sinne der Erfindung ist breit zu verstehen und umfaßt beispielsweise auch den Grad der Wellung oder den Grad der Glattheit von Haaren. Eine programmierte Frisur im Sinne der Erfindung ist eine Ansammlung von Haaren, die durch 5 vernetzte und in einer permanenten Form fixierte Formgedächtnispolymere eine bestimmte Form aufweisen. Wiederherstellung einer programmierten Frisur im Sinne der Erfindung bedeutet, dass sich die programmierte Frisur nach einer Deformation wieder zu vorzugsweise mindestens 40%, besonders bevorzugt mindestens 10 50% oder 60% zurückbildet, bezogen auf die Form, die nach einem ersten Relaxationszyklus entsteht. Der Grad der Wiederherstellung kann beispielsweise durch Längenmessung einer Haarlocke oder einer Haarsträhne erfolgen.

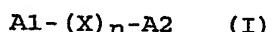
15 Geeignete, zu Formgedächtnispolymeren chemisch vernetzbare Makromere oder Prepolymere sind Makromonomere, die polymerisiert oder durch einzelne chemische Bindungen vernetzt werden können. Die chemisch vernetzten Polymere werden in der WO 99/42147 auch als Thermosetpolymere bezeichnet. Die in der WO 99/42147 20 beschriebenen Makromere und Thermosetpolymere sind erfindungsgemäß geeignet und Bestandteil dieser Anmeldung. Weiche, thermoplastische Segmente (Schaltsegmente) mit einer Übergangstemperatur  $T_{trans}$  sind durch chemische, vorzugsweise kovalente Bindungen vernetzt. Es werden also Schaltsegmente und 25 Netzpunkte benötigt, wobei die Netzpunkte die permanente Form fixieren und die Schaltsegmente die temporäre Form. Der Formgedächtniseffekt beruht auf der Änderung der Elastizität bei über- oder unterschreiten der  $T_{trans}$ . Das Verhältnis der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von  $T_{trans}$  ist vorzugsweise 30 mindestens 20. Je größer dieses Verhältnis, umso ausgeprägter ist der Formgedächtniseffekt. Es lassen sich vier Typen von Thermosetpolymeren mit Formgedächtniseigenschaften unterscheiden: Netzwerkpolymere, durchdringende Netzwerke, semi-durchdringende Netzwerke und gemischt durchdringende Netzwerke. Netzwerkpolymere

können gebildet werden durch kovalente Verknüpfung von Macromonomeren, d.h. von Oligomeren oder Polymeren mit verknüpfbaren, reaktiven Endgruppen, vorzugsweise ethylenisch ungesättigten, radikalisch oder photochemisch reaktiven

5 Endgruppen. Die Vernetzungsreaktion kann z.B. durch licht- oder wärmesensitive Initiatoren, durch Red-Ox-Systeme oder deren Kombinationen oder initiatorfrei, z.B. durch UV-Licht, Wärme oder mechanischen Energieeintrag gestartet werden. Durchdringende Netzwerke werden gebildet aus mindestens zwei Komponenten, die jede für sich aber nicht untereinander vernetzt sind. Gemischt durchdringende Netzwerke werden gebildet aus mindestens zwei Komponenten, wobei eine Komponente durch chemische Bindungen und eine andere Komponente durch physikalische Wechselwirkungen vernetzt ist. Semi-durchdringende Netzwerke werden gebildet aus mindestens zwei Komponenten, von denen eine chemisch vernetzbar und die andere nicht vernetzbar ist und beide Komponenten nicht durch physikalische Methoden getrennt werden können.

Grundsätzlich geeignet sind alle synthetischen oder natürlichen

20 Oligomere und Polymere mit reaktiven End- oder Seitengruppen, welche dem vernetzten Fromgedächtnispolymer eine geeignete Übergangstemperatur  $T_{trans}$  und geeignete Elastizitätsmodule ober- und unterhalb von  $T_{trans}$  verleihen und wobei die End- oder Seitengruppen entweder bereits bei der Herstellung oder anschließend durch eine Derivatisierung in einer reaktiven Form vorliegen, die eine Vernetzungsreaktion mit den o.g. Methoden zulassen. Geeignete Makromere sind z.B. solche der allgemeinen Formel



30 wobei A1 und A2 für reaktive, chemisch vernetzbare Gruppen stehen und  $-(X)_n-$  für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht. A1 und A2 sind bevorzugt Acrylat- oder Methacrylatgruppen. Das Segment  $(X)_n$  steht vorzugsweise für Polyester-, Oligoester-, Polyalkylenglykol-, Oligoalkylenglykol-,

Polyalkylenkarbonat- und Oligoalkylenkarbonatsegmente, wobei die Alkylengruppen vorzugsweise Ethylen- oder Propylengruppen sind.

Geeignete Makromonomere zur Bildung von Thermosetpolymeren mit Formgedächtniseigenschaften sind Oligo- oder Poly( $\epsilon$ -caprolactone),

5 Oligo- oder Polylactide, Oligo- oder Polyalkylenglykole, z.B. Polyethylen- oder Polypropylenglykol oder deren Blockcopolymere, wobei die genannten Polymere oder Oligomere end- oder seitenständig mit mindestens zwei radikalisch polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen, beispielsweise Acrylaten oder Methacrylaten substituiert sind.

10

Bei den Polymersegmenten kann es sich um von natürlichen Polymeren wie z.B. Proteinen oder Polysacchariden abgeleitete Segmente handeln. Es kann sich auch um synthetische Polymerblöcke handeln.

15 Geeignete natürliche Polymersegmente sind Proteine wie Zein, modifiziertes Zein, Casein, Gelatin, Gluten, Serum albumin oder Collagen, sowie Polysaccharide wie Alginat, Cellulosen, Dextran, Pullulan oder Polyhyaluronsäure sowie Chitin, Poly(3-hydroxyalkanoat), insbesondere Poly( $\beta$ -hydroxybutyrat), Poly(3-hydroxyoctanoate) oder Poly(3-hydroxyfettsäuren). Geeignet sind auch Derivate natürlicher Polymersegmente, z.B. alkylierte, hydroxyalkylierte, hydroxylierte oder oxidierte Modifikationen. Synthetisch modifizierte natürliche Polymere sind z.B. Cellulose-derivate wie Alkylcellulosen, Hydroxyalkylcellulosen, Celluloseether, Celluloseester, Nitrocellulosen, Chitosan oder Chitosanderivate, die z.B. durch N- oder/und O-Alkyl- oder Hydroxyalkylsubstitution erhalten werden. Beispiele sind Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Hydroxybutylmethylcellulose,

20 25 30 Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetatbutyrat, Celluloseacetatphthalat, Carboxymethylcellulose, Cellulose-triacetat oder Cellulosesulfate Natriumsalz. Diese werden nachfolgend zusammenfassend als "Cellulosen" bezeichnet.

Geeignete synthetische Polymerblöcke sind Polyphosphazene, Poly(vinyl alcohol), Polyamide, Polyesteramide, Polyaminosäuren, Polyanhydride, Polycarbonate, Poly(lactid-co-glycolide), Polyacrylate, Polyalkylene, Polyacrylamide, Polyalkylenglycole,

5 Polyalkylenoxide, Polyalkylenterephthalate, Polyorthoester, Polyvinylether, Polyvinylester, Polyvinylhalogenide, Polyvinylpyrrolidon, Polyester, Polylactide, Polyglycolide, Polysiloxane, Polyurethane sowie deren Copolymere. Beispiele geeigneter Polyacrylate sind Poly(methylmethacrylat),

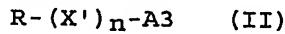
10 Poly(ethylmethacrylat), Poly(butylmethacrylat), Poly(isobutylmethacrylat), Poly(hexylmethacrylat), Poly(isodecylmethacrylat), Poly(laurylmethacrylat), Poly(phenylmethacrylat), Poly(methylacrylat), Poly(isopropylacrylat), Poly(isobutylacrylat) oder Poly-

15 (octadecylacrylat). Geeignete synthetische, leicht biologisch abbaubare Polymersegmente sind Polyhydroxsäuren wie Polylactide, Polyglycolide und deren Copolymere, Poly(ethylenterephthalat); Poly(hydroxybutansäure); Poly(hydroxyvaleriansäure); Poly[lactid-co-( $\epsilon$ -caprolacton)]; Poly[glycolid-co-( $\epsilon$ -caprolacton)];

20 Polycarbonate, Poly(aminosäuren); Poly(hydroxyalkanoate); Polyanhydride; Polyorthoester sowie deren Mischungen und Copolymere. Beispiele schlechter biologisch abbaubarer Polymersegmente sind Poly(methacrylsäure), Poly(acrylsäure), Polyamide, Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol,

25 Polyvinylchlorid, Polyvinylphenol sowie deren Mischungen und Copolymere.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung eine Mischung aus (A1) Makromeren die mit mindestens zwei reaktiven, vernetzbaren Gruppen substituiert sind und (A2) Makromeren, die mit nur einer reaktiven Gruppe substituiert sind. Geeignete zusätzliche Makromere sind z.B. solche der allgemeinen Formel



wobei R für einen monovalenten organischen Rest, A3 für eine reaktive, chemisch vernetzbare Gruppe und -(X')<sup>n</sup> für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht.

A3 ist vorzugsweise eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe. Das

5 Segment (X')<sup>n</sup> steht vorzugsweise für Polyalkylenglykole, deren Monoalkylether sowie deren Blockcopolymere, wobei die Alkylengruppen vorzugsweise Ethylen- oder Propylengruppen sind und die Alkylgruppen vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome aufweisen.

Besonders bevorzugt sind Mischungen aus (A1) endständig an beiden

10 Enden mit Acryl- oder Methacrylsäure veresterten Polyalkylenglykolen oder Polycaprolactonen und (A2) endständig an einem Ende mit Acryl- oder Methacrylsäure veresterten Polyalkylenglykol-monoalkylethern, wobei die Alkylengruppen vorzugsweise Ethylen- oder Propylengruppen und die Alkylgruppen

15 vorzugsweise C1- bis C30-Alkylgruppen sind. Als Komponente (A1), die auch allein einsetzbar ist, sind bevorzugt: Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-dimethacrylat, Poly(DL-lactid)-dimethacrylat, Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylat, Poly(ethylengly-

20 kol)dimethacrylat, Poly(propylenglykol)dimethacrylat, PEG-block-PPG-block-PEG-dimethacrylat, Poly(ethylenadipat)-dimethacrylat, Hexamethylencarbonat-dimethacrylat. Als Komponente (B) sind z.B. geeignet: Poly(ethylenglykol)monoacrylat,

Poly(propylenglykol)monoacrylat und deren Monoalkylether.

25 Eine weitere besondere Ausführungsform betrifft ein Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- der erste Wirkstoff der auf das Haar aufgebrachten Zusammensetzung ein Formgedächtnispolymer ist, welches mindestens zwei Übergangstemperaturen T<sub>trans</sub> und T'<sub>trans</sub>

30 aufweist und

a) mindestens ein durch physikalische Wechselwirkung vernetzbares hartes Segment mit einer ersten Übergangstemperatur T'<sub>trans</sub>, die oberhalb Raumtemperatur, vorzugsweise mehr als 10°C oberhalb Raumtemperatur liegt, und

b) mindestens ein weiches Segment mit einer zweiten Übergangstemperatur  $T_{trans}$ , welche unterhalb von  $T'_{trans}$ , vorzugsweise um mindestens  $10^{\circ}\text{C}$  unterhalb von  $T'_{trans}$  liegt, aufweist,

5 - vorher, gleichzeitig oder anschließend das Haar in eine bestimmte (permanente) Form gebracht wird und

- anschließend die Form durch physikalische Vernetzung der Formgedächtnispolymera fixiert wird.

Die Formgebung der Haare erfolgt zweckmäßigerweise unter Erwärmung auf eine Temperatur von mindestens  $T'_{trans}$  und die Haarform wird durch Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb  $T'_{trans}$  fixiert. Raumtemperatur bedeutet in der Regel Umgebungstemperatur, vorzugsweise mindestens  $20^{\circ}\text{C}$ , bei wärmerem Klima vorzugsweise mindestens  $25^{\circ}\text{C}$ . Das Aufbringen der Zusammensetzung auf das Haar

15 kann auf verschiedenene Weisen erfolgen, z.B. direkt durch Versprühen oder indirekt durch Aufbringen zunächst auf die Hand oder auf ein geeignetes Hilfsmittel wie z.B. Kamm, Bürste etc. und anschließendem Verteilen im bzw. auf dem Haar. Die Konsistenz der Zusammensetzung kann beispielsweise diejenige sein einer

20 Lösung, Dispersion, Lotion, verdickten Lotion, Gel, Schaum, einer halbfesten Masse, cremeartig oder wachsartig.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform auf eine einprogrammierte, abrufbare erste Frisurenform. Hierbei wird zunächst eine durch das oben genannte Verfahren programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur zwischen  $T'_{trans}$  und  $T_{trans}$  erwärmt. Anschließend wird das Haar in die gewünschte zweite (temporäre) Form gebracht und die zweite Form wird durch Abkühlen auf eine Temperatur

25 unterhalb  $T_{trans}$  fixiert.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Wiederherstellung einer zuvor durch das oben genannte Verfahren einprogrammierten ersten Frisur (permanente Form). Hierfür wird

eine Frisur in einer temporären Form oder eine durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine Temperatur oberhalb  $T_{trans}$  erwärmt wird. Die permanente Form bildet sich dabei spontan und selbstdämmig zurück. Unter Kaltverformung einer Frisur ist eine

5 Frisurenänderung bei Umgebungstemperatur, ohne Zuführung von zusätzlicher Wärme durch einen Haartrockner oder ähnliche Geräte zu verstehen. Die Verformung kann dabei mechanisch verursacht sein, z.B. durch bloßes Aushängen der Locken unter Schwerkrafteinwirkung, durch Kämmen oder Bürsten der Haare, durch 10 Wind oder Feuchtigkeit, durch mechanische Einflüsse während des Schlafens oder Liegens etc..

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Umprogrammierung einer zuvor nach dem oben genannten Verfahren programmierten

15 permanenten Frisurenform in eine andere, neue permanente Form. Hierzu wird die ursprüngliche Frisur auf eine Temperatur oberhalb  $T'_{trans}$  erwärmt und das Haar in eine neue Form gebracht. Anschließend wird die neue Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb  $T'_{trans}$  fixiert.

20 Physikalisch vernetzbare Formgedächtnispolymer im Sinne der Erfindung sind Polymere, bei denen das Fixieren der aufgeprägten permanenten Form durch Vernetzung aufgrund von physikalischen Wechselwirkungen erfolgt. Eine Vernetzung durch physikalische 25 Wechselwirkungen kann dadurch erfolgen, dass sich bestimmte Segmente der Polymerketten zu kristallinen Bereichen zusammenlagern. Bei den physikalischen Wechselwirkungen kann es sich um charge transfer Komplexe, um Wasserstoffbrückenbindungen,

um dipolare oder hydrophobe Wechselwirkungen, um van der Waals- 30 Wechselwirkungen oder um ionische Wechselwirkungen von Polyelektrolytsegmenten handeln. Die Wechselwirkungen können zwischen verschiedenen Segmenten innerhalb eines Polymerstranges (intramolekular) und/oder zwischen verschiedenen Polymersträngen (intermolekular) erfolgen. Die Ausbildung der Wechselwirkungen

kann beispielsweise durch Abkühlen (insbesondere im Falle von Kristallisationen) und/oder durch Trocknen, d.h. durch Entfernen von Lösungsmitteln ausgelöst werden.

- 5 Erfindungsgemäß geeignete physikalisch vernetzbare Formgedächtnispolymeren weisen mindestens zwei Übergangstemperaturen  $T_{trans}$  und  $T'_{trans}$  auf. Bei beiden Übergangstemperaturen kann es sich z.B. um Schmelztemperaturen  $T_m$  oder um Glasübergangstemperaturen  $T_g$  handeln. Oberhalb von  $T_{trans}$  weist das Polymer ein niedrigeres Elastizitätsmodul auf als unterhalb von  $T_{trans}$ . Das Verhältnis der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von  $T_{trans}$  ist vorzugsweise mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 20. Die untere Übergangstemperatur  $T_{trans}$  ist vorzugsweise größer als Raumtemperatur (20°C), insbesondere 10 mindestens 30°C, besonders bevorzugt mindestens 35°C oder mindestens 40°C und ist diejenige Temperatur, bei deren Überschreiten die spontane Rückbildung der permanenten Form aus der deformierten oder aus der temporären Form erfolgt.  $T_{trans}$  liegt vorzugsweise soweit oberhalb von gewöhnlich zu erwartenden 15 Umgebungstemperaturen, dass bei Umgebungstemperatur keine signifikante, unbeabsichtigte, thermisch induzierte Verformung der temporären Frisurenform auftritt. Geeignete Bereiche für  $T_{trans}$  sind z.B. von 25 bis 100°C, von 30 bis 75°C, von 35 bis 70°C oder von 40 bis 60°C. Die obere Übergangstemperatur  $T'_{trans}$  liegt über 20  $T_{trans}$  und ist diejenige Temperatur, oberhalb der die Aufprägung der permanenten Form oder die Umprägung einer permanenten Form in eine neue permanente Form erfolgt und durch deren Unterschreiten die permanente Form fixiert wird.  $T'_{trans}$  liegt vorzugsweise soweit oberhalb von  $T_{trans}$ , dass bei Erwärmung der Frisur auf eine 25 Temperatur oberhalb  $T_{trans}$  zur Wiederherstellung der permanenten Frisurenform oder zur Neuerstellung einer temporären Frisurenform unter Beibehaltung der permanenten Frisurenform keine signifikante, unbeabsichtigte, thermisch induzierte Verformung der permanenten Frisurenform auftritt. Vorzugsweise liegt  $T'_{trans}$  30

mindestens 10°C, besonders bevorzugt mindestens 20°C oder mindestens 30°C oberhalb  $T_{trans}$ . Die Differenz zwischen  $T'_{trans}$  und  $T_{trans}$  kann beispielsweise von 10 bis 80°C, von 20 bis 70°C oder von 30 bis 60°C betragen. Geeignete Bereiche für  $T'_{trans}$  sind 5 z.B. von 40 bis 150°C, von 50 bis 100°C oder von 70 bis 95°C.

Geeignete physikalisch vernetzte Formgedächtnispolymer sind Polymere, welche aus mindestens einem harten Segment und mindestens einem weichen Segment bestehen. Das harte Segment weist

10 physikalische Vernetzungen auf und hat eine Übergangstemperatur  $T'_{trans}$ , die oberhalb Raumtemperatur, vorzugsweise mehr als 10°C oberhalb 20°C liegt. Das weiche Segment hat eine Übergangstemperatur  $T_{trans}$ , welche unterhalb von  $T'_{trans}$ , vorzugsweise um mindestens 10°C unterhalb von  $T'_{trans}$  liegt. Die 15 Polymersegmente sind vorzugsweise Oligomere, insbesondere lineare Kettenmoleküle mit einem Molekulargewicht von beispielsweise 400 bis 30000, vorzugsweise 1000 bis 20000 oder 1500 bis 15000. Es kann sich um lineare Di-, Tri-, Tetra- oder Multiblockcopolymere, um verzweigte, dendritische oder gepfropfte Copolymer handeln.

20 Vorzugsweise handelt es sich nicht um lineare Polyetherurethane, die Bis(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon enthalten. Das Molekulargewicht der Polymere kann beispielsweise von 30000 bis 1000000, vorzugsweise von 50000 bis 700000 oder von 70000 bis 400000 betragen. Geeignete physikalisch vernetzte

25 Formgedächtnispolymer sind in der WO 99/42147 beschrieben und werden dort als thermoplastische Polymere bezeichnet. Die in der WO 99/42147 beschriebenen thermoplastischen Polymere sowie die dort beschriebenen Herstellungsmethoden sind erfindungsgemäß geeignet und Bestandteil dieser Anmeldung. Sie weisen einen

30 Kristallinitätsgrad von vorzugsweise 3 bis 80%, besonders bevorzugt von 3 bis 60% auf. Das Verhältnis der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von  $T_{trans}$  ist vorzugsweise mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 20. Bei den Polymersegmenten kann es sich um von natürlichen Polymeren wie z.B. Proteinen oder Polysacchariden

abgeleitete Segmente handeln. Es kann sich auch um synthetische Polymerblöcke handeln. Geeignete natürliche oder synthetische Polymersegmente sind die gleichen wie die oben für die vernetzbaren Makromere genannten.

5

Geeignete Formgedächtnispolymer sind insbesondere Multiblock-Copolymere, welche mindestens eine erste Art von Blöcken und mindestens eine davon verschiedene zweite Art von Blöcken aufweisen, wobei die Blöcke bewirken, dass das Multiblock-

10 Copolymer zwei verschiedene Übergangstemperaturen aufweist.

Geeignete Multiblock-Copolymere sind insbesondere solche, die hergestellt sind aus mindestens zwei verschiedenen Macrodiolen und mindestens einem Diisocyanat. Macrodiole sind Oligomere oder Polymer mit mindestens zwei freien Hydroxygruppen. Oligomere

15 bestehen in der Regel aus mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei, insbesondere 4 bis 20, 5 bis 15 oder 6 bis 10 Monomeren. Die Macrodiole können die allgemeine Formel HO-A-OH aufweisen, wobei A eine divalente, oligomere oder polymere Gruppe bedeutet,

vorzugsweise Polyester oder Oligoester. Das Diisocyanat kann die

20 allgemeine Formel OCN-B-NCO aufweisen, wobei B für eine divalente organische Gruppe steht, vorzugsweise für eine Alkylen- oder Arylengruppe, die mit weiteren Substituenten substituiert sein kann. Die Alkylengruppe kann linear, verzweigt oder cyclisch sein

und hat vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome, besonders bevorzugt 2 bis

25 20 oder 5 bis 15 C-Atome.

Besonders bevorzugte Formgedächtnispolymer sind die in der WO 99/42147 beschriebenen Copolyesterurethane, insbesondere den Reaktionsprodukten aus (a) zwei verschiedenen Macrodiolen,

30 ausgewählt aus  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-polyestern,  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-oligoestern,  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-polylactonen und  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-oligolactonen und (b) mindestens einem Diisocyanat, bevorzugt Trimethylhexan-1,6-diisocyanat. Besonders bevorzugt sind Makrodiole aus Poly(para-dioxanon) (PDX), Poly(pentadecalacton)

(PDL), Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (PCL), Poly(L-lactid-co-glycolid) (PLGA). Die Molmassen der Makrodiole liegen bevorzugt im Bereich von 400 bis 30000, vorzugsweise 1000 bis 20000 oder 1500 bis 15000. Die Molmassen der resultierenden Multiblock-Copolymere 5 betragen bevorzugt  $M_w$  = von 30000 bis 1000000, besonders bevorzugt von 50000 bis 700000 oder von 70000 bis 400000 g/mol, bestimbar durch GPC. Die Polydispersitäten liegen vorzugsweise im Bereich von 1,7 - 2,0.

10 Hydrophobe Wirkstoffe

Geeignete hydrophobe Wirkstoffe sind z.B. Öle, Fette, Wachse, Fettalkohole, Fettsäuren, hydrophobe Polymere, hydrophobe Tenside, hydrophobe Silikonverbindungen etc. Geeignete hydrophobe Tensiden 15 sind insbesondere solche mit HLB-Werten  $\leq 7$ , z.B. ethoxylierte C8- bis C30-, vorzugsweise C10-C20-Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad von vorzugsweise 1, 2 oder 3, z.B. Ceteareth-2, Ceteareth-3, Ceteth-1, Ceteth-2, Ceteth-3, Laureth-1, Laureth-2, Laureth-3, Myreth-2, Myreth-3, Oleth-2, Oleth-3, Steareth-2, 20 Steareth-3. Geeignete Öle sind z.B. solche mit einem Schmelzpunkt von unterhalb 25°C und einen Siedepunkt von vorzugsweise über 250°C, insbesondere über 300°C. In Frage kommen pflanzliche oder tierische Öle, Mineralöle (Paraffinum liquidum), ölförmige Fettsäureester oder Fettalkoholester. Geeignet sind weiterhin 25 Kohlenwasserstofföle, z.B. Paraffin- oder Isoparaffinöle, Squalan, Öle aus Fettsäuren und Polyolen, insbesondere Triglyceride. Geeignete pflanzliche Öle sind z.B. Sonnenblumenöl, Kokosöl, Rizinusöl, Lanolinöl, Jojobaöl, Maisöl, Sojaöl. Geeignete Wachse sind z.B. tierische, pflanzliche, mineralische und synthetische 30 Wachse, mikrokristalline Wachse, makrokristalline Wachse, feste Paraffine, Ozokerit, Montanwachs, Fischer-Tropsch-Wachse, Polyolefinwachse z.B. Polybuten, Bienenwachs, Wollwachs und dessen Derivate wie z.B. Wollwachsalkohole, Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, gehärtete Fette, Fettsäureester und

Fettsäureglyceride mit einem Erstarrungspunkt von jeweils oberhalb 40°C, Wachsalkohole, Wachssäuren und Polyethylenwachse etc. Die Wachse oder wachsartigen Stoffe haben einen Erstarrungspunkt oberhalb 40°C, vorzugsweise oberhalb 55 °C. Geeignete hydrophobe

5 weichwachsartige Stoffe sind z.B. Vaseline oder halbfeste Paraffine, z.B. Petrolatum (halbfeste Mischung von aus Petroleum gewonnenen Kohlenwasserstoffen). Die Erstarrungspunkte liegen in der Regel im Bereich von ca. 25°C bis 40°C.

10 Hydrophobe Polymere sind vorzugsweise ausgewählt aus Polymeren, welche mindestens eine Monomerart enthalten, die ausgewählt ist aus Acrylsäurealkylestern und Methacrylsäurealkylestern, wobei die Alkylgruppen mindestens 6 C-Atome, vorzugsweise 8 bis 30 C-Atome aufweisen.

15 Hydrophobe Silikonverbindungen sind vorzugsweise ausgewählt aus Silikonölen, Silikonwachsen, Dimethylpolysiloxanen und Dimethylsiloxan/Alkylmethysiloxan Copolymeren, wobei die Alkylgruppen mindestens 6 C-Atome, vorzugsweise 8 bis 30 C-Atome

20 aufweisen. Geeignete Silikonverbindungen sind z.B. Silikonwachse, Polydimethylsiloxan (Dimethicon), phenylierte Silikone, Polyphenylmethysiloxane, Phenyltrimethicone, Methylpolysiloxane mit Alkylseitenketten, wobei die Alkylgruppen 2 bis 30, vorzugsweise mindestens 8 C-Atome, besonders bevorzugt 10 bis 20

25 C-Atome aufweisen (z.B. Stearyl Dimethicone),  $\alpha$ -Hydro- $\omega$ -hydroxypolyoxydimethylsilylen (Dimethiconol), cyclisches Dimethylpolysiloxan (Cyclomethicon), Trimethyl(octadecyloxy)silan (Stearoxytrimethylsilan), Dimethylsiloxan/Glykol Copolymer (Dimethicon Copolyol), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer

30 mit Hydroxyendgruppen (Amodimethicon), Monomethylpolysiloxan mit Laurylseitenketten und Polyoxyethylen- und/oder Polyoxypropylenendketten, (Laurylmethicon Copolyol), Dimethylsiloxan/Glykol Copolymeracetat (Dimethiconcopoloyol Acetat), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer mit Trimethyl-

silylendgruppen (Trimethylsilylamodimethicon). Bevorzugte Silikonpolymere sind Dimethicone, Cyclomethicone und Dimethiconole. Auch Mischungen von Silikonpolymeren sind geeignet wie z.B. eine Mischung aus Dimethicon und Dimethiconol. Die vorstehend

5 in Klammern angegebenen Bezeichnungen entsprechen der INCI Nomenklatur (International Cosmetic Ingredients), wie sie zur Kennzeichnung kosmetischer Wirk- und Hilfsstoffe bestimmt sind.

10 Besonders bevorzugte hydrophobe Stoffe sind Dimersäuren und deren Derivate. Dimersäuren sind dimerisierte Fettsäuren, insbesondere die Dimere von einfach ungesättigten C8- bis C30-Fettsäuren, z.B. Ölsäure oder Tallölsäure (TOFA). Derivate sind z.B. Dimerdiol, Dimerdiololigoether und Oligoesterdiol. Dimerdiol ist die Bezeichnung für  $\alpha,\omega$ -C36-Diole, die durch Dimerisierung von

15 Oleylalkohol oder durch Hydrierung von Dimerfettsäuren oder deren Estern hergestellt werden können. Oligoesterdiole können durch säurekatalysierte Dehydratisierung aus Dimerdiol hergestellt werden. Oligoesterdiole sind die Dihydroxyester aus Dicarbonsäuren und Diolen auf Fettbasis. Das Molekulargewicht der Dimerdiol-

20 oligoether und der Oligoesterdiole beträgt vorzugsweise ca. 1000 bis 10000, besonders bevorzugt ca. 2000 bis ca. 5000. Bevorzugte Oligomere sind insbesondere Dimere, Trimere und Tetramere.

25 Bevorzugte, kommerziell erhältliche Diole sind Dimerdiole (Sovermol® 908, Cognis, Molekulargewicht ca. 550 g/mol) und Dimerdiololigoether (Sovermol® 909, Molekulargewicht ca. 1000 g/mol und Sovermol® 910, Molekulargewicht ca. 2000 g/mol).

30 Bei den hydrophoben Inhaltsstoffen kann es sich um schwerflüchtige oder um leichtflüchtige Stoffe handeln, wobei schwerflüchtige, auf dem Haar verbleibende Stoffe bevorzugt sind, insbesondere solche mit einer Verdunstungszahl von vorzugsweise größer als 20, besonders bevorzugt größer als 100. Die Verdunstungszahl ist definiert als der Quotient aus der Verdunstungszeit der zu prüfenden Flüssigkeit und der Verdunstungszeit von Diethylether

als Vergleichsflüssigkeit. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel sowohl mindestens einen schwerflüchtigen hydrophoben Stoff als auch mindestens einen leichtflüchtigen hydrophoben Stoff mit einer 5 Verdunstungszahl kleiner 20.

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen für die Haarbehandlung enthalten den ersten, einen Formgedächtniseffekt von Haaren allein oder in Kombination mit einem weiteren Stoff bewirkenden Wirkstoff

10 in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 25 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 15 Gew.% in einem geeigneten Medium.

Bevorzugte Einsatzmengen für die hydrophoben Wirkstoffe sind von 0,01 bis 10 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 5 Gew.%. Die Zusammensetzung kann u.a. als Lösung, Dispersion, Emulsion, 15 Suspension oder Latex vorliegen. Das flüssige, gelförmige, halbfeste oder feste Medium ist dabei im wesentlichen kosmetisch akzeptabel und physiologisch unbedenklich.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung liegt im allgemeinen als 20 Lösung oder Dispersion in einem geeigneten Lösungs- bzw. Dispergiermittel vor. Besonders bevorzugt sind Wasser, organische Lösungsmittel und Gemische von Wasser und mindestens einem organischen Lösungsmittel. Bevorzugte organische Lösungsmittel sind z.B. Alkohole und Aceton. Geeignete Lösungsmittel sind z.B.

25 aliphatische lineare oder verzweigte C1- bis C4-Alkohole oder ein Gemisch von Wasser mit einem dieser Alkohole. Es können jedoch auch andere organische Lösungsmittel eingesetzt werden, wobei insbesondere unverzweigte oder verzweigte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Isopentan, cyklische Kohlenwasserstoffe wie

30 Cyclopentan und Cyclohexan, organische lineare oder cyclische Ether, z.B. Tetrahydrofuran (THF) oder flüssige organische Ester, z.B. Ethylacetat zu nennen sind. Weiterhin sind auch Lösungsmittel auf Silikonbasis geeignet, insbesonders Silikonöle auf Basis linearer oder cyclischer Polydimethylsiloxane (Dimethicone oder

Cyclomethicone). wobei flüchtige Silikone bevorzugt sind mit Siedepunkten kleiner als 200°C. Weitere Lösungsmittel sind Aceton, Tetrahydrofuran, Chloroform etc. Die Lösungsmittel liegen bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 99 Gew.%, besonders bevorzugt 5 in einer Menge von 10 bis 97 Gew.%, von 20 bis 95 Gew.% oder von 40 bis 90 Gew.% vor.

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können zusätzlich 0,01 bis 25 Gew.% mindestens eines haarpflegenden, haarfestigenden und/oder 10 haarfärbenden Wirkstoffes enthalten. Haarfestigende Wirkstoffe sind insbesondere die bekannten, herkömmlichen filmbildenden und haarfestigenden Polymeren. Das filmbildende und haarfestigende Polymer kann synthetischen oder natürlichen Ursprungs sein und nichtionischen, kationischen, anionischen oder amphoteren 15 Charakter haben. Ein derartiger Polymerzusatz, der in Mengen von 0,01 bis 25 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.% enthalten sein kann, kann auch aus einem Gemisch von mehreren Polymeren bestehen und durch den 20 Zusatz von weiteren Polymeren mit verdickender Wirkung in seinen haarfestigenden Eigenschaften modifiziert werden. Unter filmbildenden, haarfestigenden Polymeren werden erfindungsgemäß solche 25 Polymere verstanden, die bei Anwendung in 0,01 bis 5%-iger wässriger, alkoholischer oder wässrig-alkoholischer Lösung in der Lage sind, auf dem Haar einen Polymerfilm abzuscheiden und auf diese Weise das Haar zu festigen.

Als geeignete synthetische, nichtionische, filmbildende, haarfestigende Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel Homopolymere des Vinylpyrrolidons, Homopolymere 30 des N-Vinylformamids, Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylacetat und Vinylpropionat, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, oder Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 800 bis 20.000 g/mol eingesetzt werden. Unter den geeigneten synthetischen,

filmbildenden anionischen Polymeren sind zu nennen

Crotonsäure/Vinylacetat Copolymere und Terpolymere aus Acrylsäure, Ethylacrylat und N-t-Butylacrylamid. Natürliche filmbildende Polymere oder daraus durch chemische Umwandlung hergestellte

5 Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel ebenfalls eingesetzt werden, z.B. chinesisches Balsamharz, Cellulosederivate wie Hydroxypropylcellulose mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 50.000 g/mol, oder Schellack in neutralisierter oder unneutralisierter Form. Auch amphotere  
10 Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel eingesetzt werden. Geeignet sind z. B. Copolymeren aus Octylacrylamid, t-Butylaminoethylmethacrylat sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern.

15

Die Konsistenz des erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittels kann durch den Zusatz von Verdickern erhöht werden. Hierfür sind beispielsweise Homopolymeren der Acrylsäure mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 g/mol geeignet. Auch

20 Copolymeren aus Acrylsäure und Acrylamid (Natriumsalz) mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 g/mol, Sclerotium Gum und Copolymeren der Acrylsäure und der Methacrylsäure sind geeignet.

25

Ein erfindungsgemäses kosmetisches Mittel kann in verschiedenen Applikationsformen Anwendung finden, wie beispielsweise in Form einer Lotion, einer Sprühlotions, einer Creme, eines Gels, eines Gelschaums, eines Aerosolssprays, eines Non-Aerosolssprays, eines Aerosolschaums, eines Non-Aerosolschaums, einer O/W- oder W/O-  
30 Emulsion, einer Mikroemulsion oder eines Haarwachs.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Aerosolssprays vorliegt, so enthält es zusätzlich 15 bis 85 Gew.%, bevorzugt 25 bis 75 Gew.% eines Treibmittels und wird in einem

Druckbehälter mit Sprühkopf abgefüllt. Als Treibmittel sind niedere Alkane, wie z.B. n-Butan, Isobutan und Propan, oder auch deren Gemische sowie Dimethylether oder Fluorkohlenwasserstoffe wie F 152a (1,1-Difluorethan) oder F 134 (Tetrafluorethan) sowie

5 ferner bei den in Betracht kommenden Drücken gasförmig vorliegende Treibmittel, wie N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> sowie Gemische der vorstehend genannten Treibmittel geeignet.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines versprühbaren Non-Aerosol Haarsprays vorliegt, so wird es mit Hilfe einer geeigneten mechanisch betriebenen Sprühvorrichtung versprüht. Unter mechanischen Sprühvorrichtungen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Versprühen einer Zusammensetzung ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen.

10 15 Als geeignete mechanische Sprühvorrichtung kann beispielsweise eine Sprühpumpe oder ein mit einem Sprühventil versehener elastischer Behälter, in dem das erfindungsgemäße kosmetische Mittel unter Druck abgefüllt wird, wobei sich der elastische Behälter ausdehnt und aus dem das Mittel infolge der Kontraktion 20 des elastischen Behälters bei Öffnen des Sprühventils kontinuierlich abgegeben wird, verwendet werden.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haarschaumes (Mousse) vorliegt, so enthält es mindestens eine übliche, hierfür bekannte schaumgebende Substanz. Das Mittel wird mit oder ohne Hilfe von Treibgasen oder chemischen Treibmitteln verschäumt und als Schaum in das Haar eingearbeitet und ohne Ausspülen im Haar belassen. Ein erfindungsgemäßes Produkt weist als zusätzliche Komponente eine Vorrichtung zum Verschäumen der 25 Zusammensetzung auf. Unter Vorrichtungen zum Verschäumen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Verschäumen einer Flüssigkeit mit oder ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Schäumvorrichtung kann

beispielsweise ein handelsüblicher Pumpschäumer oder ein Aerosolschaumkopf verwendet werden.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines  
5 Haargels vorliegt, so enthält es zusätzlich mindestens eine  
gelbildende Substanz in einer Menge von vorzugsweise 0,05 bis 10,  
besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 Gew.%. Die Viskosität des Gels  
beträgt vorzugsweise von 100 bis 50.000 mm<sup>2</sup>/s, besonders  
bevorzugt von 1.000 bis 15.000 mm<sup>2</sup>/s bei 25°C, gemessen als  
10 dynamische Viskositätsmessung mit einem Bohlin Rheometer CS,  
Messkörper C25 bei einer Schergeschwindigkeit von 50 s<sup>-1</sup>.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines  
Haarwachs vorliegt, so enthält es wasserunlösliche Fett- oder  
15 Wachsstoffe oder Stoffe in einer Menge, die der Zusammensetzung  
eine wachsähnliche Konsistenz verleihen, vorzugsweise 0,5 bis 30  
Gew.%. Geeignete wasserunlösliche Stoffe sind beispielsweise  
Emulgatoren mit einem HLB-Wert unterhalb von 7, Silikonöle,  
Silikonwachse, Wachse (z.B. Wachsalkohole, Wachssäuren,  
20 Wachsester, sowie insbesondere natürliche Wachse wie Bienenwachs,  
Carnaubawachs, etc.), Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester  
oder hochmolekulare Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht  
von 800 bis 20.000, vorzugsweise von 2.000 bis 10.000 g/mol.

25 Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form einer  
Haarlotion vorliegt, so liegt es als im wesentlichen nicht-viskose  
oder gering viskose, fließfähige Lösung, Dispersion oder Emulsion  
mit einem Gehalt an mindestens 10 Gew.%, vorzugsweise 20 bis 95  
Gew.% eines kosmetisch verträglichen Alkohols vor. Als Alkohole  
30 können insbesondere die für kosmetische Zwecke üblicherweise  
verwendeten niederen C1- bis C4-Alkohole wie z.B. Ethanol und  
Isopropanol verwendet werden.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form einer Haarcreme vorliegt, so liegt es vorzugsweise als Emulsion vor und enthält entweder zusätzlich viskositätsgebende Inhaltsstoffe in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.% oder die erforderliche Viskosität 5 und cremige Konsistenz wird durch Micellbildung mit Hilfe von geeigneten Emulgatoren, Fettsäuren, Fettalkoholen, Wachsen etc. in üblicher Weise aufgebaut.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße 10 Mittel in der Lage, gleizeitig sowohl die Aufprägung einer abrufbaren Frisur als auch eine Haarfärbung zu ermöglichen. Das Mittel ist dann als färbendes Haarbehandlungsmittel wie z.B. als Farbfestiger, Färbecreme, Färbeschaum etc. formuliert. Es enthält dann mindestens einen färbenden Stoff. Hierbei kann es sich um 15 organische Farbstoffe, insbesondere um sogenannte direktziehende Farbstoffe oder auch um anorganische Pigmente handeln. Die Gesamtmenge an Farbstoffen beträgt in dem erfindungsgemäßen Mittel etwa 0,01 bis 7 Gew.%, vorzugsweise etwa 0,2 bis 4 Gew.%. Für das erfindungsgemäße Mittel geeignete direktziehende Farbstoffe sind 20 beispielsweise Triphenylmethanfarbstoffe, aromatische Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe, Chinonfarbstoffe, kationische oder anionische Farbstoffe.

Geeignete haarfärbende Pigmente sind im Anwendungsmedium praktisch 25 unlösliche Farbmittel und können anorganisch oder organisch sein. Auch anorganisch-organische Mischpigmente sind möglich. Bei den Pigmenten handelt es sich vorzugsweise nicht um Nanopigmente. Die bevorzugte Teilchengröße beträgt 1 bis 200  $\mu\text{m}$ , insbesondere 3 bis 150  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 10 bis 100  $\mu\text{m}$ . Bevorzugt sind 30 anorganische Pigmente.

Das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel enthält vorzugsweise zusätzlich mindestens einen haarpflegenden Stoff in einer Menge von 0,01 bis 10, besonders bevorzugt von 0,05 bis 5 Gew.%.

Bevorzugte haarpflegende Stoffe sind kationaktive Wirkstoffe.

Kationaktive Stoffe zeichnen sich dadurch aus, dass sie entweder mindestens eine permanent kationische Gruppe im Molekül tragen, z.B. eine Iminiumgruppe oder eine Ammoniumgruppe, insbesondere

5 eine quartäre Ammoniumgruppe oder dass sie mindestens eine Gruppe tragen, die kationisierbar ist, z.B. eine primäre, sekundäre oder tertiäre Amingruppe, welche durch Protonierung kationisierbar ist, wobei quaternäre Ammoniumgruppen bevorzugt sind. Der kationaktive Wirkstoff ist eine Substanz, die auf Grund der kationischen oder 10 kationisierbaren Gruppe eine Substantivität zu menschlichem Haar aufweist. Geeignete kationaktive Stoffe sind z.B. Tenside mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen, insbesondere kationische Tenside, betainische oder amphotere Tenside; Polymere mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen, insbesondere 15 kationische, betainische oder amphotere Polymere; Silikonverbindungen mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen, insbesondere diquaternäre oder polyquaternäre Siloxane oder Amodimethicone; kationisch derivatisierte Proteine; kationisch derivatisierte Proteinhydrolysate oder Betain.

20

Üblicherweise können dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel weitere bekannte kosmetische Zusatzstoffe beigefügt werden, z.B. nichtfestigende, nichtionische Polymere wie Polyethylenglykole, nichtfestigende, anionische und natürliche Polymere sowie deren 25 Mischungen in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 50 Gew.%. Auch Parfümöle und Duftstoffe in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%, Trübungsmittel wie Ethylenglykoldistearat in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%, Netzmittel oder Emulgatoren, insbesondere anionische oder nichtionische Tenside wie Fettalkoholsulfate, ethoxylierte 30 Fettalkohole, Fettsäurealkanolamide wie die Ester der hydrierten Rizinusölfettsäuren in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.%, außerdem Feuchthaltemittel, Anfärbestoffe, Lichtschutzmittel, Antioxidantien und Konservierungsstoffe in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.%.

Figur 1 zeigt schematisch ein mögliches Verfahren zur Herstellung einer abrufbaren permanenten Frisurenform. Eine Haarsträhne wird auf einen Wickelkörper gewickelt und mit einer erfindungsgemäßen,

5 ein vernetzbares Macromer enthaltenden Lösung besprüht. Durch Bestrahlung mit einer geeigneten Energiequelle, z.B. einer UV-Lampe wird die gewünschte permanente Form fixiert. Zum Schluß wird der Wickelkörper entfernt.

10 Figur 2 zeigt die Deformation einer permanenten Frisurenform und Wiederherstellung der permanenten Form aus der temporären Form. Die Haarlocke in der permanenten Form hat die Länge  $l_0$ . Die Locke in der deformierten Form hat die Länge  $l_1$ . Die Locke in der wiederhergestellten Form hat die Länge  $l_2$ . Der

15 Wiederherstellungsgrad (Recovery) berechnet sich nach: Recovery =  $(l_1 - l_2) / (l_1 - l_0)$ .

Als Maß zur Beurteilung der Formgedächtniseigenschaften einer Zusammensetzung kann der Memory-Faktor dienen, in welchem sowohl 20 die Umformbarkeit einer permanenten Frisurenform in eine temporäre Form (Formfaktor) als auch die Rückstellung der permanenten Form aus der temporären Form (Rückstellfaktor, Wiederherstellungsgrad) berücksichtigt werden. Wird von einer glatten Strähne ausgegangen, auf die eine Lockenform als permanente Form aufgeprägt wird und 25 auf die anschließend eine zweite, glatte Form als temporäre Form aufgeprägt wird, so kann der Formfaktor bestimmt werden nach folgenden Kriterien:

Grad der Glättung	Formfaktor
Durchgehend stark wellig	0
Schwach wellig von Ansatz bis Spitze	1
Haaransatz glatt, Spitze als Locke	2
Haaransatz glatt, Krümmung in der Spitze	3
Durchgehend glatt von Ansatz bis Spitze	4

Der Rückstellfaktor kann bestimmt werden nach folgenden Kriterien:

Grad der Rückstellung der permanenten Form	Rückstellfaktor
0%	0
30%	1
40%	2
50%	3
60%	4
75%	5
100%	6

Der Memory-Faktor  $M$  ergibt sich aus dem jeweiligen Formfaktor  $f$ , dem maximalen Formfaktor  $F=4$ , dem jeweiligen Rückstellfaktor  $r$  und dem maximalen Rückstellfaktor  $R=6$  gemäß

5

$$M = (f/F) * (r/R) * 100$$

Der Memoryfaktor soll idealerweise nicht unter 25 liegen, bevorzugt zwischen 25 und 33,3, besonders bevorzugt zwischen 37 und 100.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung

10

näher erläutern.

### Beispiele

#### Beispiele 1-12

15

Es werden Zusammensetzungen gemäß Tabelle 1 hergestellt (Mengenangaben in g).

Tabelle 1

	1	2	3	4	5	6
PEG-8k-DMA <sup>1)</sup>	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85
Dimerdiol <sup>2)</sup>	0,15	-	-	-	-	-
Dimerdiololigoether <sup>3)</sup>	-	0,15	-	-	-	-
Oligoesterdiol <sup>4)</sup> ( $M_n = 1000-3000$ )	-	-	0,15	-	-	-
Dimerdiol-DMA <sup>5)</sup>	-	-	-	0,15	-	-
Dimerdiololigoether-DMA 6)	-	-	-	-	0,15	-

Oligoesterdiol-DMA <sup>7)</sup> (M <sub>n</sub> = 1000-3000)					-	0,15
Ethanol/Wasser/Aceton 45:45:10	Ad 10	Ad 100	Ad 100	Ad 10	Ad 100	Ad 10
Memory Faktor	44	45	43	45	44	43

1) Polyethylenglykol mit Molekulargewicht 8000, endständig mit Methacrylsäure verestert

2)  $\alpha, \omega$ -C36-Diol (Cognis)

3) Oligomer von Dimerdiol<sup>2)</sup> (Cognis)

5 4) synthetisches Oligoesterdiol aus Dicarbonsäuren und Diolen auf Fettbasis

5) Wie 2) , endständig mit Methacrylsäure verestert

6) Wie 3) , endständig mit Methacrylsäure verestert

7) Wie 4) , endständig mit Methacrylsäure verestert

10

	7	8	9	10	11	12
PEG-8k-DMA <sup>1)</sup>	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,7
Dimersäure <sup>8)</sup>	0,15	-	-	-	-	-
PMS-divinylether <sup>9)</sup>	-	0,15	-	-	-	-
Rizinusöl	-	-	0,15	-	-	-
Ceraphyl® RMT <sup>10)</sup>	-	-	-	0,15	-	-
SilCare ® 41M65 <sup>11)</sup>	-	-	-	-	0,15	-
Glycerinmonostearat					-	0,3
Ethanol/Wasser/Aceton 45:45:10	Ad 10	Ad 100	Ad 100	Ad 10	Ad 100	Ad 10
Memory Faktor	40	35	35	37	40	38

8)  $\alpha, \omega$ -C36-Dicarbonsäure (Cognis)

9) ein Produkt der Firma Aldrich

10) Castoryl Maleate, ein Produkt der Firma ISP

11) Stearyl Dimethicone, ein Produkt der Firma Clariant

15

Der Memoryfaktor M wird nach der oben beschriebenen Methode bestimmt.

Zur Herstellung der permanenten Form wird eine mit Wasser befeuchtete Strähne einer Länge von 20 cm auf einen Haarwickler aufgedreht und die Polymerlösung auftragen (20-30 mg Polymer/g Haar). Die behandelte Strähne wird 30 Minuten bei 70 °C unter UV-Licht fixiert. Nach Abkühlung auf etwa 25°C wird der Haarwickler entfernt. Die gelockte Strähne (aufgeprägte permanente Form) hatte eine Länge von etwa 4,5 cm. Zur Herstellung der temporären Form (z.B. glatt) wird die gewellte Strähne auf ca. 55°C erwärmt, auf ihre ursprüngliche, volle Länge gestreckt (20 cm) und auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Wiederherstellung der permanenten Form wird die glatte Strähne auf ca. 55°C erwärmt. Die Strähne zog sich bei dieser Temperatur spontan zusammen zur permanenten Form (gelockt). Zur erneuten Herstellung der permanenten Form (z.B. glatt) wird die gewellte Strähne noch einmal auf 55 °C erwärmt, auf ihre volle Länge (20 cm) gestreckt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

#### Beispiele mit vernetzbaren Macromeren

In den nachfolgenden Haarbehandlungsmitteln werden die folgenden, zu Formgedächtnispolymeren vernetzbaren Makromere eingesetzt. Die Herstellung der Makromere erfolgt analog wie in der WO 99/42147 beschrieben.

- M1 PEG(4k)-DMA, Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von ca. 4000, zweifach mit Methacrylsäure verestert
- 25 M2 PEG(8k)-DMA, Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von ca. 8000, zweifach mit Methacrylsäure verestert
- M3 PEG(10k)-DMA, Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von ca. 10000, zweifach mit Methacrylsäure verestert
- 30 M4 PLGA(7k)-DMA, Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylat mit Molekulargewicht von ca. 7000
- M5 PCL(10k)-DMA, Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-dimethacrylat mit Molekulargewicht von ca. 10000

Die Anwendung der folgenden Haarbehandlungsmittel erfolgte wie bei Beispiel 1 beschrieben mit ähnlichen Ergebnissen.

**Beispiel 13: Non-Aerosol Sprühlotion**

5,0 g	Macromer M1
0,5 g	PVP/VA Copolymer
0,5 g	Luviquat® FC 550 3)
0,5 g	Tetraethoxylaurylether
1 g	Dimethylpolysiloxan (Wacker-Belsil® DM 500)
0,5 g	Polysorbate 40
Ad 100 g	Ethanol
3) 40 %ige Lösung von Methylvinylimidazoliumchlorid/ Vinylpyrrolidon Copolymer (Polyquaternium-16) in Wasser	

5 Die Lotion wird mittels einer handelsüblichen Sprühpumpe direkt auf das trockene oder feuchte Haar gesprüht.

**Beispiel 14: Flüssigfestiger mit Gedächtniswirkung**

6,0 g	Macromer M2
10 5,0 g	Cyclo-octamethyltetrasiloxan
5,0 g	Vinylpyrrolidon/Vinylacetat Copolymer
2,0 g	Dihydroxy-polydimethylsiloxan, 12%ig in Cyclodimethylsiloxan (Abil® OSW 12 der Firma Goldschmidt/Deutschland)
15 ad 100 g	Pentan

**Beispiel 15: Haarwachs mit Gedächtniseffekt**

7 g	Macromer M3
6 g	Ethanol
20 4 g	Cetylalcohol
4 g	Petrolatum
3 g	Ceresin
3 g	Carnaubawachs
2 g	Ceteareth-25
25 2 g	Polyvinylpyrrolidon
1,5 g	Mineralöl
1,5 g	Dicaprylylmaleat

0,5 g	Carbomer
0,4 g	Aminomethylpropanol
ad 100 g	Wasser

5 Beispiel 16: Haarfluid mit Gedächtniseffekt

3 g	Macromer M4
0,6 g	Behenyltrimethylammoniumchlorid
0,5 g	Sonnenblumenöl
0,5 g	Dimethylpolysiloxan (Wacker-Belsil® DM 1000)
10 0,5 g	Abil Quat® 3272 (Quaternium-80)
0,5 g	Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride
0,5 g	Panthenol
0,4 g	Cetearylalkohol
0,2 g	Bienenwachs
15 0,1 g	Cetylalkohol
0,1 g	PEG-20 Stearat
q.s.	Konservierungsmittel, Duftstoffe
ad 100 g	Wasser

20 Beispiel 17: Aerosol-Schaum mit Gedächtniseffekt

4 g	Macromer M5
1 g	Dow Corning DC 1401 Fluid (Dimethiconol/Cyclomethicon 13/87)
1 g	Glucose
25 0,6 g	Polyvinylpyrrolidon
0,8 g	Abil Quat® 3272 (Quaternium-80)
0,2 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
0,2 g	Polyquaternium-11
0,2 g	Silica
30 0,1 g	Laureth-2
ad 100 g	Wasser

Die Zusammensetzung wird mit 5 Gew.% Propan/Butan in einer druckfesten Aerosolverpackung mit Schaumkopf abgefüllt.

In den Beispielen 14 bis 17 kann das jeweils eingesetzte Macromer ganz oder zum Teil gegen eines der anderen Macromere M1 bis M5 ausgetauscht werden mit ähnlichen Ergebnissen.

5

**Beispiele mit thermoplastischem Formgedächtnispolymerer**

Die in den folgenden kosmetischen Mitteln eingesetzten Formgedächtnispolymeren werden hergestellt aus je zwei verschiedenen Makrodiolen und Trimethylhexan-1,6-diisocyanat analog Beispiel 1 der WO 99/42147.

10

Makrodiol	P1	P2	P3	P4
PDX 1500 [Gew.%]	48			
PLGA 2000 [Gew.%]	52			
PCL 4000 [Gew.%]		60		
PCL 10000 [Gew.%]			50	60
PDL 2000 [Gew.%]		40		
PDL 3000 [Gew.%]			50	40
M <sub>w</sub> Copolymer [g/mol]	79100	150000	130000	115000
T <sub>trans</sub> [°C]	34	48	55	55
T' <sub>trans</sub> [°C]	85	89	87	87

15

Makrodiol	P5	P6	P7	P8
PCL 10000 [Gew.%]	78	59	40	20
PDL 10000 [Gew.%]	22	41	60	80
M <sub>w</sub> Copolymer [g/mol]	208000	357000	282000	300100
T <sub>trans</sub> [°C]	55	54	55	54
T' <sub>trans</sub> [°C]	91	91	93	94

Die Abkürzungen der Makrodiole bedeuten:

PDX: Poly(para-dioxanon)

PLGA: Poly(L-lactid-co-glycolid)

PCL: Poly( $\epsilon$ -caprolacton)

PDL: Poly(pentadecalacton)

Die Zahlenangaben bei den Bezeichnungen der Makrodiole stehen jeweils für das ungefähre Molekulargewicht der Makrodiole ( $\pm 100$ ).

5

Die folgenden Haarbehandlungsmittel werden wie folgt angewendet:

Auf das Haar wird eine je nach Haarlänge ausreichende Menge des Mittels aufgebracht. Das Haar wird in die gewünschte Form gebracht, z.B. auf Wickler gewickelt oder gestreckt und getrocknet. Anschließend wird auf ca. 70°C erwärmt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur (etwa 25°C) werden die Wickler entfernt.

Zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform (temporäre Form) wird die erste Frisurenform auf ca. 55°C erwärmt, in eine zweite Frisurenform gebracht und auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei

15 erneuter Erwärmung auf ca. 55°C bildet sich die erste Frisurenform spontan zurück.

**Beispiel 18: Haarcreme mit Formgedächtniswirkung**

5 g Polymer P1

0,5 g Cyclooctamethyltetrasiloxan

2 g Acrylat/Alkylacrylat Copolymer (Pemulen® TR1)

1 g Abil® OSW 13 (Dimethiconol, 13%ig in Cyclomethicone)

5 g Wasser

Ad 100 g Isopropanol

20 Beispiel 19: Aerosol-Schaum mit Gedächtniseffekt

6 g Polymer P2

1 g Dow Corning DC 1401 Fluid

(Dimethiconol/Cyclomethicone 13/87)

0,2 g Polyvinylpyrrolidon

25 0,8 g Abil Quat® 3272 (Quaternium-80)

0,3 g Cetyltrimethylammoniumchlorid

0,2 g Polyquaternium-11

0,2 g Panthenol  
0,1 g Jojobaöl, Orangenschalenwachs, Apfelschalenwachs  
ad 100 g Wasser  
Die Zusammensetzung wird mit 5 Gew.% Propan/Butan in einer  
5 druckfesten Aerosolverpackung mit Schaumkopf abgefüllt.

### Beispiel 20: Flüssigfarbfestiger mit Gedächtniswirkung

10	4,0 g	Polymer P7
	2,0 g	Cyclo-octamethyltetrasiloxan
	0,5 g	Dimethiconol (Silicone Fluid F 212 der Firma Wacker/Deutschland)
	0,07 g	1-Amino-4-(2;3-dihydroxypropyl)amino-5-chlor-2-
15		nitrobenzol
	0,05 g	Basic Brown 17 (C.I. 12251)
	0,0023 g	Basic Violett 14 (C.I. 42595)
	0,01 g	Basic Blue 7 (C.I. 42595)
	20,0 g	Pentan
20	ad 100 g	Propanol

### Beispiel 21: Haarspray mit Gedächtniswirkung

	5,0 g	Polymer P8
	0,5 g	Cyclo-octamethyltetrasiloxan
25	0,5 g	Dimethiconol (Silicone Fluid F 212 der Firma Wacker/Deutschland)
	5,0 g	Vinylpyrrolidon/Vinylacetat Copolymer
	35 g	Propan/Butan
30	ad 100 g	Pentan

### Beispiel 22: Haarwachs mit Gedächtniseffekt

8 g Polymer P3  
5 g Glycerylstearat  
4 g Cocamide MEA

3 g Ceresin  
3 g Isopropylmyristat  
3 g Triceteareth-4 Phosphat  
2 g Laureth-4  
5 1 g Ceteareth-25  
0,5 g Cetyltrimethylammoniumchlorid  
0,5 g Polyvinylpyrrolidon/Vinylacetat Copolymer  
ad 100 g Wasser  
In den Beispielen 18 bis 22 kann das jeweils eingesetzte  
10 Formgedächtnispolymer ganz oder zum Teil gegen eines der anderen  
Polymere P1 bis P8 ausgetauscht werden mit ähnlichen Ergebnissen.

## Patentansprüche

## 1. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- eine Wirkstoffzusammensetzung auf das Haar aufgebracht wird,  
5 wobei die Wirkstoffzusammensetzung

(A) mindestens einen ersten Wirkstoff oder ersten  
10 Wirkstoffkomplex enthält, die ausgewählt sind bzw. gebildet  
werden aus Stoffen, welche alleine oder in Kombination mit  
weiteren Stoffen in der Lage sind, nach Aufbringung auf  
Haaren und nach Durchführung der im folgenden beschriebenen  
Behandlung den Haaren einen Formgedächtnis-Effekt zu  
verleihen, und wobei die Wirkstoffzusammensetzung  
(B) mindestens einen zweiten Wirkstoff enthält, der  
ausgewählt ist aus hydrophoben Stoffen mit einer

15 Wasserlöslichkeit von  $\leq$  5 Gew.% bei 20°C;

- vorher, gleichzeitig oder nach dem Aufbringen der  
Wirkstoffzusammensetzung das Haar in eine bestimmte Form  
(permanente Gedächtnisform) gebracht wird und
- anschließend die Gedächtnisform durch Induzierung einer  
20 chemischen oder physikalischen Veränderung der aufgebrachten  
Wirkstoffe fixiert wird;

wobei nach einer gewollten oder ungewollten Deformation der  
25 Gedächtnisform die ursprüngliche Gedächtnisform durch eine  
physikalische Stimulation im wesentlichen wiederherstellbar  
ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der  
Wirkstoffzusammensetzung mindestens zwei Wirkstoffe enthalten  
30 sind, die einzeln keine oder nur schwache

Formgedächtniseigenschaften aufweisen und die bei gemeinsamer  
Anwendung gemäß dem Verfahren nach Anspruch 1 Haaren einen  
synergistisch gesteigerten Formgedächtniseffekt verleihen.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei

- der erste Wirkstoff ein vernetzbares Makromer ist, welches nach Vernetzung ein Formgedächtnispolymer bildet, wobei das Makromer

5           a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und

          b) thermoplastische Bereiche enthält, die nicht chemisch vernetzbar sind,

10           - die Gedächtnisform durch chemische Vernetzung des Makromers unter Ausbildung des Formgedächtnispolymer fixiert wird, und wobei das Formgedächtnispolymer mindestens eine Übergangstemperatur  $T_{trans}$  aufweist.

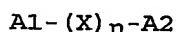
4. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

15           - eine durch ein Verfahren nach Anspruch 3 programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur oberhalb  $T_{trans}$  erwärmt wird,

          - das Haar in eine zweite (temporäre) Form gebracht wird und

20           - die zweite Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb  $T_{trans}$  fixiert wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel



25           wobei A1 und A2 für reaktive, chemisch vernetzbare Gruppen stehen und  $-(X)_n-$  für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht.

30           6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer ausgewählt ist aus mit mindestens zwei Acrylat- oder Methacrylatgruppen substituierten Polyestern, Oligoestern, Polyalkylenglykolen, Oligoalkylenglykolen, Polyalkylencarbonaten und Oligoalkylencarbonaten.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer ausgewählt ist aus Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-dimethacrylat, Poly(DL-lactid)-dimethacrylat, Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylat, Poly(ethylenglykol)dimethacrylat, Poly(propylenglykol)dimethacrylat, PEG-block-PPG-block-PEG-dimethacrylat, Poly(ethylenadipat)-dimethacrylat, Hexamethylencarbonatdimethacrylat.

5 10 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Zusammensetzung zusätzlich ein Makromer mit nur einer end- oder seitenständigen, chemisch reaktiven Gruppe enthalten ist.

15 9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei

- der erste Wirkstoff ein Formgedächtnispolymer ist, welches
- a) mindestens ein durch physikalische Wechselwirkung vernetzbares hartes Segment mit einer ersten Übergangstemperatur  $T'_{trans}$ , die oberhalb Raumtemperatur
- 20 25 liegt, und
- b) mindestens ein weiches Segment mit einer zweiten Übergangstemperatur  $T_{trans}$ , welche unterhalb von  $T'_{trans}$  liegt, aufweist und
- die Gedächtnisform durch physikalische Vernetzung der Formgedächtnispolymere fixiert wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Formgebung der Haare unter Erwärmung auf eine Temperatur von mindestens  $T'_{trans}$  erfolgt und dass die anschließende

30 Fixierung der Haarform durch Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb  $T'_{trans}$  erfolgt.

11. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- eine durch ein Verfahren nach Anspruch 9 oder 10 programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur zwischen  $T'$ <sub>trans</sub> und  $T$ <sub>trans</sub> erwärmt wird,
- das Haar in eine zweite (temporäre) Form gebracht wird und
- 5 - die zweite Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb  $T$ <sub>trans</sub> fixiert wird.

12. Verfahren zur Umprogrammierung einer zuvor durch ein Verfahren nach Anspruch 9 programmierten Frisur (permanente Form) in eine neue permanente Form, wobei

- die Frisur auf eine Temperatur oberhalb  $T'$ <sub>trans</sub> erwärmt wird
- in eine neue Form gebracht wird und
- anschließend die neue Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb  $T'$ <sub>trans</sub> fixiert wird.

15

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Formgedächtnispolymer einen Kristallinitätsgrad von 3 bis 80% aufweist und dass das Verhältnis der Elastizitätsmodule unterhalb und oberhalb von 20  $T$ <sub>trans</sub> mindestens 20 beträgt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Formgedächtnispolymer ein Copolyester-urethan ist.

25

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Formgedächtnispolymer das Reaktionsprodukt aus (a) zwei verschiedenen Macrodiolen, ausgewählt aus  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-polyestern,  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-oligoestern,  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-polylactonen und  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-oligolactonen und (b) mindestens einem Diisocyanat ist.

30

16. Verfahren zur Wiederherstellung einer zuvor durch ein Verfahren nach Anspruch 1, 3, 9 oder 12 programmierten Frisur

(permanente Form), wobei eine Frisur in einer temporären Form gemäß Anspruch 4 oder Anspruch 11 oder eine durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine Temperatur oberhalb  $T_{trans}$  erwärmt wird.

5

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der hydrophobe, zweite Wirkstoff ausgewählt ist aus Dimerdiol, Dimerdiololigoethern, Oligoesterdiolen, Dimersäure, PMS-Divinylether, hydrophoben Polymeren, hydrophoben Tensiden mit HLB-Werten  $\leq 7$ , Silikonverbindungen, organischen Ölen, Fetten, Wachsen, Glycerylestern, Fettsäureestern, Fettalkoholestern.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophobe Polymer ausgewählt ist aus Polymeren, welche mindestens eine Monomerart enthalten, die ausgewählt ist aus Acrylsäurealkylestern und Methacrylsäurealkylestern, wobei die Alkylgruppen mindestens 6 C-Atome aufweisen.
19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Silikonverbindungen ausgewählt sind aus Dimethylpolysiloxanen und Dimethylsiloxan/Alkylmethyldimethoxan Copolymeren, wobei die Alkylgruppen mindestens 6 C-Atome aufweisen.
20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirkstoffzusammensetzung den ersten Wirkstoff in einer Menge von 0,01 bis 25 Gew.% und den zweiten Wirkstoff in einer Menge von 0,01 bis 25 Gew.% enthält.
21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirkstoffzusammensetzung als Lösung vorliegt und Wasser und mindestens ein organisches Lösungsmittel enthält.

10

15

20

25

30

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Lösungsmittel ausgewählt sind aus Ethanol, Isopropanol, n-Propanol und Aceton.

5

23. Haarkosmetische Zusammensetzung, enthaltend in einer geeigneten kosmetischen Grundlage einen Wirkstoffkomplex, wobei der Wirkstoffkomplex

10

(A) mindestens einen ersten Wirkstoff enthält, der ausgewählt ist aus Stoffen, welche alleine oder in Kombination mit weiteren Stoffen in der Lage sind, nach Aufbringung auf Haaren und nach Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 20 den Haaren einen Formgedächtnis-Effekt zu verleihen, und

15

(B) mindestens einen zweiten Wirkstoff enthält, der ausgewählt ist aus hydrophoben Stoffen mit einer Wässerlöslichkeit von  $\leq 5$  Gew.% bei 20°C.

20

24. Zusammensetzung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Wirkstoff (A) entweder ein zu einem Formgedächtnispolymer vernetzbares Makromer ist, wobei das vernetzte Formgedächtnispolymer mindestens eine Übergangstemperatur  $T_{trans}$  aufweist und wobei das Makromer

a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und

b) thermoplastische Bereiche enthält, die nicht chemisch vernetzbar sind;

und/oder dass der erste Wirkstoff ein Formgedächtnispolymer ist, welches

25

a) mindestens ein durch physikalische Wechselwirkung vernetzbares hartes Segment mit einer ersten Übergangstemperatur  $T'_{trans}$ , die oberhalb Raumtemperatur liegt, und

b) mindestens ein weiches Segment mit einer zweiten Übergangstemperatur  $T_{trans}$ , welche unterhalb von  $T'_{trans}$  liegt, aufweist;  
und der zweite Wirkstoff (B) ausgewählt ist aus Dimerdiolen, 5 Dimerdiololigoethern, Oligoesterdiolen, Dimerfettsäuren, PMS-Divinylether, hydrophoben Polymeren, hydrophoben Tensiden mit HLB-Werten  $\leq 7$ , Silikonverbindungen, organischen Ölen, Fetten und Wachsen; wobei das Gewichtsverhältnis von (A) : (B) von 1:1 bis 2,5:1 beträgt.

10

25. Zusammensetzung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophobe Polymer ausgewählt ist aus Polymeren, welche mindestens eine Monomerart enthalten, die ausgewählt ist aus Acrylsäurealkylestern und Methacrylsäurealkylestern, wobei 15 die Alkylgruppen mindestens 6 C-Atome aufweisen.

26. Zusammensetzung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Silikonverbindungen ausgewählt sind aus Dimethylpolysiloxanen und Dimethylsiloxan/Alkylmethyldimethoxan 20 Copolymeren, wobei die Alkylgruppen mindestens 6 C-Atome aufweisen.

25 27. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 23 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass das Formgedächtnispolymer zu 0,01 bis 25 Gew.% und der hydrophobe Wirkstoff in einer Menge von 0,01 bis 25 Gew.% enthalten ist.

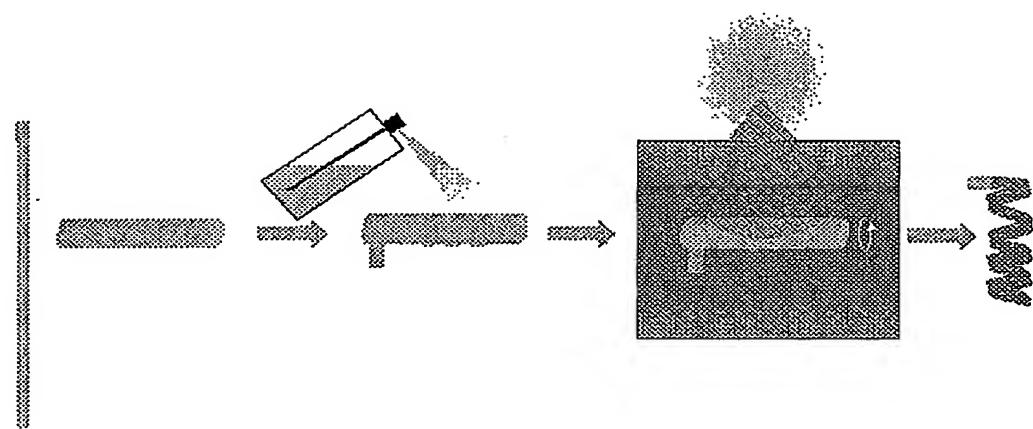
30 28. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 23 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Wirkstoffe enthalten sind, die einzeln keine oder nur schwache Formgedächtniseigenschaften aufweisen und bei gemeinsamer Anwendung gemäß dem Verfahren nach Anspruch 1 Haaren einen synergistisch gesteigerten Formgedächtnis-Effekt verleihen.

29. Kosmetisches Mittel enthaltend eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 23 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass es in Form einer Lotion, einer Sprühlotion, einer Creme, eines Gels, eines Gelschaums, eines Aerosolssprays, eines Non-Aerosolsprays, eines Aerosolschaums, einer O/W- oder W/O-Emulsion, einer Mikroemulsion oder eines Haarwachses vorliegt.
30. Mittel nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich 0,01 bis 25 Gew.% mindestens eines Wirkstoffes enthalten sind, ausgewählt aus haarpflegenden Stoffen, haarfestigenden Stoffen und haarfärbenden Stoffen.

**Zusammenfassung**

Es wird ein Verfahren zur Erzielung einer abrufbaren Haarumformung beschrieben. Hierbei wird eine Zusammensetzung auf das Haar 5 aufgebracht, welche mindestens einen ersten Wirkstoff oder Wirkstoffkomplex enthält, welcher alleine oder in Kombination mit weiteren Stoffen in der Lage ist, nach Aufbringung auf Haaren und nach Durchführung der erfundungsgemäßen Behandlung den Haaren einen Formgedächtnis-Effekt zu verleihen. Die Zusammensetzung enthält zusätzlich mindestens einen zweiten Wirkstoff, bei dem es 10 sich um einen hydrophoben Stoff mit einer Wasserlöslichkeit von  $\leq$  5 Gew.% bei 20°C handelt. Das Haar wird in eine bestimmte (permanente) Form gebracht und anschließend wird die permanente Form durch Induzierung einer chemischen oder physikalischen 15 Veränderung der aufgebrachten Wirkstoffe fixiert, wobei nach einer gewollten oder ungewollten Deformation der Gedächtnisform die ursprüngliche Gedächtnisform durch eine physikalische Stimulation wiederherstellbar ist. Zusätzlich zu der permanenten Frisurenform kann eine zweite (temporäre) Form aufgeprägt werden. Weiterhin 20 wird ein Verfahren beschrieben zur Wiederherstellung einer zuvor programmierten, permanenten Frisurenform, welche vorübergehend in eine temporäre Form umgeformt oder anderweitig deformiert wurde.

Figur 1:



5

Figur 2:

